

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006715

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-108121  
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

30.3.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月 3 1 日  
Date of Application:

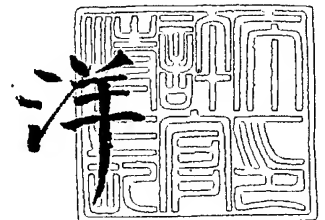
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 1 0 8 1 2 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 1 0 8 1 2 1 ]

出 願 人            日 本 ゼ オ ン 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   1 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 ZE887  
【提出日】 平成16年 3月31日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03G 9/087  
G03G 9/08

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内  
【氏名】 高島 淳一

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内  
【氏名】 佐藤 一宏

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内  
【氏名】 幕田 善広

【特許出願人】  
【識別番号】 000229117  
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社  
【代表者】 古河 直純

【代理人】  
【識別番号】 100093528  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西川 繁明

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 062189  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9104617

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性単量体組成物の液滴を形成して、該液滴が分散した水系分散液を調製する工程 1、及び水系分散液を重合容器内に投入し、重合容器内で水系分散液を昇温して重合することにより、着色重合体粒子を生成させる重合工程 2 を含む重合トナーの製造方法において、重合工程 2 において、

(1) 重合容器として、内壁の表面粗さ  $R_y$  が  $3\ \mu\text{m}$  以下の耐食性金属容器を使用し、かつ、

(2) 重合容器内で水系分散液を昇温して重合するに当たり、

i) 目標重合温度より  $5^\circ\text{C}$  低い温度までは、水系分散液の温度を  $20\sim 60^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で昇温させ、

ii) 目標重合温度より  $5^\circ\text{C}$  低い温度から目標重合温度までは、水系分散液の温度を  $5\sim 30^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で昇温させ、そして、

iii) 水系分散液の温度が目標重合温度に到達してからは、重合反応が開始している水系分散液の温度を目標重合温度の  $\pm 3^\circ\text{C}$  の範囲内の温度となるように制御しながら重合反応を継続する

ことを特徴とする重合トナーの製造方法。

## 【請求項 2】

工程 1 において、分散安定剤を含有する第一水系分散媒体 (A1) 中で、少なくとも重合性単量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性単量体組成物の液滴を形成して、該液滴が分散した水系分散液を調製し、次いで、工程 2 において、水系分散液を重合容器内に投入するに際し、 $0.1\sim 5$  重量%の分散安定剤を含有する第二水系分散媒体 (A2) を重合性単量体  $100$  重量部当たり  $10\sim 150$  重量部となる割合で予め投入した重合容器内に該水系分散液を投入する請求項 1 記載の製造方法。

## 【請求項 3】

工程 2 において、重合反応中、水を噴霧して重合容器の上部壁面を湿潤状態に保持する請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】重合法トナーの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法や静電記録法によって形成される静電荷像を現像するための重合法トナーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真方式や静電記録方式の複写機、レーザービームプリンタ、ファクシミリなどの画像形成装置において、感光体上に形成された静電潜像を可視像化するために現像剤が用いられている。現像剤は、着色剤や帯電制御剤、離型剤などが結着樹脂中に分散した着色樹脂粒子を主成分としている。

【0003】

着色樹脂粒子は、粉碎法により得られる粉碎トナーと、重合法により得られる重合トナーとに大別される。粉碎法では、一般に、結着樹脂と着色剤とその他の添加剤成分とを溶融混練し、混練物を粉碎し、分級することにより、所望の平均粒径を有する着色樹脂粒子として粉碎トナーを得ている。

【0004】

これに対して、重合法では、例えば、重合性単量体と着色剤とその他の添加剤成分とを含有する重合性単量体組成物を水系分散媒体中で重合することにより、着色重合体粒子として重合トナーを得ている。重合法により得られる着色重合体粒子は、一般に、球形であるため、流動性に優れること、粒径分布が粉碎トナーに比べてシャープであるため、より高画質の画像を形成できること、平均粒径の制御が容易であることなどの特徴を有している。

【0005】

重合法として代表的な懸濁重合法では、一般に、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を加え、攪拌機で攪拌して、該重合性単量体組成物の液滴を形成している。重合開始剤は、液滴形成前の重合性単量体組成物に添加するか、あるいは液滴形成中に水系分散媒体中に添加し、重合性単量体組成物の液滴中に移行させる。

【0006】

重合反応は、重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散液を重合容器内に投入し、そして、重合容器内で水系分散液を目標重合温度に昇温させることにより実施している。目標重合温度は、重合開始剤の熱分解による重合開始温度や重合性単量体の重合反応性、重合反応の安定性などに応じて、最適な温度が選択されている。

【0007】

重合容器（重合槽、重合缶、重合反応器などともいう）としては、ステンレス鋼などの耐食性金属容器が用いられており、一般に、その内部には攪拌装置が配置され、外周壁には温度制御用の熱媒を導入し排出することができるジャケットが配置されている。重合時は温度制御用の熱媒を昇温する方法としては、初期には、重合容器のジャケット温度（熱媒温度）を目標重合温度以上に設定して、水系分散液の温度を急上昇させ、水系分散液の温度が目標重合温度に近くなったら、ジャケット温度を低く設定し、そして、水系分散液の温度が目標重合温度に到達したら、反応熱をも考慮して、目標重合温度に保持されるように、ジャケット温度を制御している。

【0008】

しかし、このような昇温方法で、繰り返し重合反応を行うと、重合容器内の壁面にスケールが付着し、缶壁の熱伝導度が低下し、その結果、精密な温度制御が困難になることがある。特に、重合時間を短縮するために、昇温速度を速くすると、ジャケット温度を高くする必要があるため、スケールが発生し易くなる。

【0009】

従来、重合トナーの製造方法において、スケール付着を防止するために、内壁面にガラスライニング処理またはテフロンライニング処理を施した重合容器を使用する方法が提案されている（特許文献1参照）。このようなライニング処理を施した重合容器を使用すると、スケール付着の防止に効果があるものの、缶壁の熱伝導度が低下する。缶壁の熱伝導度が低下すると、昇温速度を速くしたり、重合温度を迅速に制御することが困難になり、その結果、重合時間が長くなる。

#### 【0010】

また、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を、分散剤（分散安定剤ともいう）を含有する水系分散媒体中で懸濁させ、重合開始剤により重合して着色重合体粒子からなる重合トナーを製造する方法において、重合容器及び／または重合容器の付帯機器の気相部分の内壁に、水または分散剤を混合した水系分散媒体を散布する重合トナーの製造方法が提案されている（特許文献2参照）。重合中に反応容器内に水または水系分散媒体を散布すると、スケール付着の防止に効果的であるが、その効果は、重合容器内の水系分散液の液面以上に限定されている。また、この方法は、昇温速度を速める上で効果的なものではない。

#### 【0011】

従来、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に液滴として分散させた後、重合開始剤により重合して着色重合体粒子を生成させる工程を含む重合トナーの製造方法において、（1）分散安定剤を含有する第一水系分散媒体(A)中で、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物の液滴を形成し、該液滴が分散した第一水系分散液(B)を調製する工程1、（2）第一水系分散液(B)と0.1～5重量%の分散安定剤を含有する第二水系分散媒体(C)とを混合し、第一水系分散液(B)中の重合性単量体100重量部に対して、第二水系分散媒体(C)を10～150重量部の割合で含有する第二水系分散液(D)を調製する工程2、及び（3）重合缶内において、第二水系分散液(D)中に液滴として分散した重合性単量体組成物を、重合開始剤により重合して着色重合体粒子を生成させる工程3からなる一連の工程を含む重合トナーの製造方法が提案されている（特許文献3参照）。この方法は、スケール付着の防止に効果的ではあるが、昇温速度を速める上では効果的ではない。

#### 【0012】

従来、重合トナーの製造方法において、昇温条件を制御する方法が提案されている（特許文献4参照）。具体的には、重合性単量体組成物の水系分散液の温度が目標重合温度より10～40℃低い温度に達した後、水系分散液の温度を平均1～20℃/時間の昇温速度で上昇させ、水系分散液の温度が目標重合温度よりも5℃低い温度を超えた後は、水系分散液の温度を平均3～10℃/時間で上昇させて、重合性単量体を重合する重合トナーの製造方法が提案されている。

#### 【0013】

このように、水系分散液の温度が目標重合温度に近づいたときに、昇温速度を制御する方法を採用すると、保存性と定着性とのバランスに優れ、製造ロット毎のトナー特性のバラツキが少ない重合トナーを製造することができる。しかし、この方法は、昇温速度が比較的遅く、かつ前記昇温速度条件下でも、昇温速度を速めると、スケールの付着量が多くなるため、昇温時間と重合反応時間との合計からなる重合時間の短縮には十分ではない。

#### 【0014】

【特許文献1】特開2001-125308号公報

【特許文献2】特開平10-153878号公報

【特許文献3】特開平2003-287928号公報

【特許文献4】特開平11-38675号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0015】

本発明の課題は、重合時間の短縮とスケール付着量の減少とを合わせて実現でき、しか

も製造ロット毎のトナー特性のバラツキが小さな重合トナーの製造方法を提供することにある。

#### 【0016】

また、本発明の課題は、同じ重合容器を用いて連続重合しても、重合時間の短縮を維持することができ、スケールの堆積量が少なく、トナー特性の低下がない重合トナーを得ることができる重合トナーの製造方法を提供することにある。

#### 【0017】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、耐食性金属容器からなる重合容器の内壁の表面粗さを小さくし、かつ重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散液に与える熱履歴を工夫することにより、前記課題を達成できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0018】

かくして、本発明によれば、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性単量体組成物の液滴を形成して、該液滴が分散した水系分散液を調製する工程1、及び水系分散液を重合容器内に投入し、重合容器内で水系分散液を昇温して重合することにより、着色重合体粒子を生成させる重合工程2を含む重合トナーの製造方法において、重合工程2において、

(1) 重合容器として、内壁の表面粗さ  $R_y$  が  $3\mu\text{m}$  以下の耐食性金属容器を使用し、かつ、

(2) 重合容器内で水系分散液を昇温して重合するに当たり、

i) 目標重合温度より  $5^\circ\text{C}$  低い温度までは、水系分散液の温度を  $20\sim 60^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で昇温させ、

ii) 目標重合温度より  $5^\circ\text{C}$  低い温度から目標重合温度までは、水系分散液の温度を  $5\sim 30^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で昇温させ、そして、

iii) 水系分散液の温度が目標重合温度に到達してからは、重合反応が開始している水系分散液の温度を目標重合温度の  $\pm 3^\circ\text{C}$  の範囲内の温度となるように制御しながら重合反応を継続する

ことを特徴とする重合トナーの製造方法が提供される。

#### 【発明の効果】

#### 【0019】

本発明の製造方法によれば、重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散液の昇温速度を速めても、重合容器の内壁へのスケール付着量が顕著に抑制され、重合時間を大幅に短縮することができることに加えて、製造ロット毎のトナー特性のバラツキが小さな重合トナーを安定して得ることができる。

#### 【0020】

また、本発明によれば、重合容器として耐食性金属容器を使用するため、ライニング処理による缶壁の熱伝導度の低下を避けることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0021】

本発明の製造方法では、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性単量体組成物の液滴を形成して、該液滴が分散した水系分散液を調製する。本発明で用いる重合性単量体は、主成分としてモノビニル系単量体を含むものである。重合性単量体は、重合することにより、着色重合体粒子の結着樹脂となる。

#### 【0022】

モノビニル系単量体の具体例としては、スチレン、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、

メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどの不飽和カルボン酸エステル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和カルボン酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレンなどのエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン系単量体；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドンなどの含窒素ビニル単量体；などのモノビニル系単量体が挙げられる。

#### 【0023】

これらのモノビニル系単量体は、それぞれ単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらのモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体、不飽和カルボン酸単量体、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸の誘導体などが好ましく、スチレン系単量体とエチレン性不飽和カルボン酸エステルが特に好ましい。

#### 【0024】

これらのモノビニル系単量体とともに、任意の架橋性モノマーを重合性単量体として用いると、定着性、特にオフセット特性が向上する。架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体などの芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどの多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル；3個以上のビニル基を有する化合物；などを挙げることができる。これらの架橋性モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。本発明では、架橋性モノマーを、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部の割合で用いることが望ましい。

#### 【0025】

また、本発明では、重合性単量体としてマクロモノマーを使用することができる。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有する巨大分子であり、数平均分子量が、通常1000～30000のオリゴマーまたはポリマーである。マクロモノマー分子鎖の末端のビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができるが、共重合のし易さの観点から、メタクリロイル基が好適である。マクロモノマーの使用割合は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.03～5重量部、より好ましくは0.05～1重量部である。マクロモノマーの使用割合がこの範囲であれば、保存性と定着性との良好なバランスを有する重合トナーが得られる。

#### 【0026】

着色剤としては、一般にトナー用の着色剤として周知の染料や顔料を使用することができる。黒色着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシンベースの染顔料類；コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケルなどの磁性粒子；などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20～40nmの範囲内にあるものを用いると、良好な画質が得られ、また、トナーの環境への安全性も高まるので好ましい。

#### 【0027】

カラートナー用の着色剤としては、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤などがある。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料などの化合物が用いられる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、74、83、90、93、97、120、138、155、180、及び181などが挙げられる。

#### 【0028】

マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料などの化合物が用いられる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントレッド31、48、57、58、60、63、6



4、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19などが挙げられる。

#### 【0029】

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物などが利用できる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、及び60などが挙げられる。

#### 【0030】

これら着色剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。

#### 【0031】

帯電制御剤としては、各種の正帯電性または負帯電性の帯電制御剤を用いることができる。例えば、カルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシンなどが挙げられる。より具体的には、例えば、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学工業社製）、T-77（保土ヶ谷化学工業社製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-84（オリエント化学工業社製）、ボントロンN-01（オリエント化学工業社製）、コピーブルー-PR（クラリアント社製）等の帯電制御剤；4級アンモニウム（塩）基含有共重合体、スルホン酸（塩）基含有共重合体などの帯電制御樹脂；などを用いることができる。帯電制御剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.03～8重量部の割合で用いられる。

#### 【0032】

重合性単量体組成物には、必要に応じて、離型剤、分子量調整剤、重合開始剤などの他の添加剤成分を含有させることができる。

#### 【0033】

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類；分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレン及びこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレン及びこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュアトロプシユワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールテトララウレートなどのペンタエリスリトールエステルやジペンタエリスリトールヘキサミリステート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサラウレートなどのジペンタエリスリトールエステル等多官能エステル化合物；などが例示される。これらの離型剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【0034】

これらの中でも、合成ワックス、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス及びその変性ワックス、多官能エステル化合物が好ましい。多官能エステル化合物の中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が通常30～200℃、好ましくは50～180℃、より好ましくは60～160℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多価エステル化合物が、トナーの定着性と剥離性とのバランス上の観点から望ましい。とりわけ、分子量が1000以上で、スチレン100重量部に対し25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下であるジペンタ

エリスリトールエステルは、定着温度の低下に顕著に寄与することができる。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。離型剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部の割合で用いられる。

#### 【0035】

分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；などを例示することができる。これらの分子量調整剤は、重合性単量体組成物中に含有させてもよいし、重合開始前または重合途中で反応系に添加してもよい。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられる。

#### 【0036】

重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス-2-メチル-N-1,1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)などのアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ペンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、1,1',3,3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレートなどの過酸化物類；などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いることができる。

#### 【0037】

これらの重合開始剤の中でも、使用する重合性単量体に可溶性油溶性の開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の開始剤をこれと併用することができる。重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは0.3~15重量部、より好ましくは0.5~10重量部の割合で用いられる。重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、早期重合を避けるために、液滴形成中の水系分散液中に添加して、該液滴中に移行させることが好ましい。

#### 【0038】

本発明に用いる水系分散媒体は、水を主成分とする分散媒体であり、これに分散安定剤が含まれているものが好ましい。分散安定剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄などの金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチンなどの水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤などを挙げることができる。これらの中でも、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、着色重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。

#### 【0039】

難水溶性金属水酸化物のコロイドは、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドが分散安定剤として好ましい。

#### 【0040】

本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布

の50%累積値)が $0.5\mu\text{m}$ 以下で、D90(個数粒径分布の90%累積値)が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。該コロイドの粒径が大きくなりすぎると、重合が不安定となり易く、また、重合トナーの保存性が低下する。

#### 【0041】

分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは0.3~10重量部の割合で使用する。この割合が少なすぎると、十分な重合安定性を得ることが困難となり、凝集物が生成し易くなる。逆に、この割合が多すぎると、重合トナー粒径が細くなりすぎるので好ましくない。

#### 【0042】

本発明に用いる水系分散媒体は、分散安定剤に加えて、水溶性の有機化合物や無機化合物を含有していてもよい。水系分散媒体に水溶性オキソ酸塩が含有されていると、重合トナーの粒径分布がシャープになり好ましい。水溶性オキソ酸塩としては、ホウ酸塩、リン酸塩、硫酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩などが挙げられる。これらの中でも、ホウ酸塩及びリン酸塩が好ましく、ホウ酸塩がより好ましい。

#### 【0043】

ホウ酸塩としては、テトラヒドロホウ酸ナトリウム、テトラヒドロホウ酸カリウム；四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム十水和物、メタホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム四水和物、ペルオキソホウ酸ナトリウム四水和物、メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム八水和物などが挙げられる。リン酸塩としては、ホスフィン酸ナトリウム一水和物、ホスホン酸ナトリウム五水和物、ホスホン酸水素ナトリウム二、五水和物、リン酸ナトリウム十二水和物、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム十二水和物、リン酸二水素ナトリウム一水和物、リン酸二水素ナトリウム二水和物、ヘキサメタリン酸ナトリウム、次リン酸ナトリウム十水和物、二リン酸ナトリウム十水和物、二リン酸二水素二ナトリウム、二リン酸二水素二ナトリウム六水和物、三リン酸ナトリウム、シクロ四リン酸ナトリウム、ホスフィン酸カリウム、ホスホン酸カリウム、ホスホン酸水素カリウム、リン酸カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、二リン酸カリウム三水和物、メタリン酸カリウムなどが挙げられる。水溶性オキソ酸塩は、難水溶性無機化合物コロイド100重量部に対して、通常0.1~1000重量部、好ましくは1~100重量部の割合で用いられる。水溶性オキソ酸塩は、溶解させて水系分散媒体中に含有させる。

#### 【0044】

本発明では、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性単量体組成物の液滴を形成して、該液滴が分散した水系分散液を調製する。液滴形成の前に、重合性単量体組成物を調製する。すなわち、重合性単量体と着色剤とその他の添加剤などを混合機を用いて混合し、必要に応じて、メディア型湿式粉碎機(例えば、ピーズミル)などを用いて湿式粉碎し、重合性単量体組成物を調製する。

#### 【0045】

次に、重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、攪拌して、重合性単量体組成物の均一な一次液滴を形成する。一般に、この工程では、体積平均粒径が $50\sim1000\mu\text{m}$ 、好ましくは $100\sim500\mu\text{m}$ の一次液滴を形成する。重合開始剤は、早期重合を避けるため、水系分散媒体中での一次液滴の大きさが均一になってから水系分散媒体に添加し、一次液滴中に移行させることが好ましい。したがって、本発明において、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性単量体組成物の液滴を形成することは、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有し、重合開始剤を含有しない重合性単量体組成物を用いて液滴形成を開始し、液滴形成の途中で重合開始剤を液滴中に移行させ、それによって、重合開始剤を含有する重合性単量体組成物の液滴を形成する場合を含んでいる。

#### 【0046】

水系分散媒体中に重合性単量体組成物の液滴が分散した水系分散液は、さらに高速回転

剪断型攪拌機を用いて、液滴の粒径が目的とする重合トナー粒子に近い小粒径になるまで攪拌する。このようにして、微小粒径の二次液滴を形成する。一般に、この液滴形成工程（液滴を含有する水系分散液の調製工程1）では、体積平均粒径が1～12  $\mu\text{m}$ 程度の二次液滴を形成する。

**【0047】**

重合性単量体組成物の液滴の体積平均粒径は、通常1～12  $\mu\text{m}$ 、好ましくは2～10  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは3～9  $\mu\text{m}$ である。比較的粒径が大きな重合トナーを製造する場合には、液滴の体積平均粒径の上限を30  $\mu\text{m}$ または50  $\mu\text{m}$ 程度にすることもできる。しかし、高精細な画像を得るため、特に小粒径の重合トナーとする場合には、液滴の体積平均粒径を小さくすることが望ましい。重合性単量体組成物の液滴の粒径分布（体積平均粒径／数平均粒径）は、通常1～3、好ましくは1～2.5、より好ましくは1～2である。特に微細な液滴を形成する場合には、高速回転する回転子と、それを取り囲み、かつ小孔または櫛歯を有する固定子との間隙に、単量体組成物を含有する水系分散媒体を流通させる方法が好適である。

**【0048】**

重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散液を重合容器に仕込み、通常5～120℃、好ましくは35～95℃の温度に昇温して重合を行う。重合温度が低すぎると、触媒活性が高い重合開始剤を用いなければならないので、重合反応の管理が困難になる。重合温度が高すぎると、低温で熔融する添加剤を含む場合、これが重合トナー表面にブリードし、重合トナーの保存性が悪くなることがある。

**【0049】**

本発明では、重合容器として、耐食性金属容器を使用する。耐食性金属としては、ステンレス鋼（SUS）が好ましい。すなわち、本発明で使用する重合容器は、ステンレス鋼製容器であることが好ましい。ステンレス鋼とは、少なくとも10.5%以上のクロムを含有する合金鋼の総称である。鉄の最大の弱点である錆を防止するように改良されていて、耐食性、耐久性、意匠性、耐火性、低温特性、加工性が優れていて、メンテナンスも容易であることも大きな特徴である。

**【0050】**

鉄の中にクロムが添加されていると、クロムが酸素と結合して鋼の表面に薄い保護皮膜（不動態皮膜）が生成する。この不動態皮膜が錆や汚れの進行を防止する。また、この不動態皮膜は、100万分の3mm程度の薄いものであるが、大変強靱で、一度壊れても周囲に酸素があれば再生する機能を持っている。

**【0051】**

ステンレス鋼には大きく分けて、400系と300系の2種類がある。400系ステンレス鋼は、鉄とクロムとからなる合金鋼であり、他方、300系ステンレス鋼は、鉄とクロムとニッケルとからなる合金鋼である。これらの中でも、300系ステンレス鋼は、延性、展性、靱性、加工性、溶接性、耐食性に優れ、スケール付着防止性が良好であるため、特に好ましい。

**【0052】**

300系ステンレス鋼（オーステナイト系ステンレス鋼）には、SUS301、SUS302、SUS303、SUS304L、SUS304J1、SUS305、SUS309S、SUS316、SUS321などがあるが、これらの中でもSUS304Lが耐食性の点で好ましい。

**【0053】**

本発明では、重合容器として、内壁の表面粗さ $R_y$ が3  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以下の耐食性金属容器を使用する。表面粗さ $R_y$ は、JIS B 0601に規定されており、粗さ曲線からその平均線の方法に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の山頂線と谷底線との間隔を粗さ曲線の縦倍率の方向に測定し、この値をマイクロメートル（ $\mu\text{m}$ ）で表わしたものをいう。

**【0054】**

重合容器の内壁の表面粗さ  $R_y$  を  $3\mu\text{m}$  以下にまで小さくするには、バフ研磨や電解研磨、あるいはバフ研磨と電解研磨とを組み合わせた研磨方法を採用することが好ましい。バフ研磨は、ブラシまたは布製の研磨輪にバフ研磨剤を付けて研磨する方法である。バフ研磨剤の粗さを初期に粗くし、研磨が進むにつれて徐々に細かくして研磨を継続していく。

。

#### 【0055】

重合容器の内壁の表面粗さ  $R_y$  を  $0.5\mu\text{m}$  以下にするには、バフ研磨を行って表面粗さの平均値が  $0.5\mu\text{m}$  になった時点で、電解研磨に切り替えることが好ましい。電解研磨は、腐食液（電解研磨液）中で、研磨しようとする金属試料を陽極として電気を流すことで、金属表面の微細な凸部が優先的に溶解されて、平滑かつ光輝面が得られる現象を利用した研磨法である。

#### 【0056】

電解研磨では、一般に、比較的高い濃度の強酸または強アルカリの電解研磨液中で、金属試料に電流を流しながら、研磨面の平滑化と光沢の発生を同時に行うことができる。機械研磨では、金属表面を切削し、塑性変形させて平滑化や光沢を出す、これと比較して、電解研磨によれば、美観の向上、耐食性の向上、付着防止性の向上、洗浄性の向上などの作用効果に優れている。

#### 【0057】

ステンレス鋼の電解研磨によれば、表面の凹凸を平滑化して光沢が得られることに加えて、酸化皮膜が形成される。さらに、電解研磨によって、クロムよりも鉄が優先的に溶け出し、表面に濃縮されたクロムが残るため、研磨面に均一な不動態皮膜が形成され、耐食性が向上するとともに、光沢を持続できる。電解研磨は、ミクロ的な平滑化に適しており、幅数  $\mu\text{m}$  以上の凹凸を除去するには、バフ研磨などの機械的研磨により、この凹凸を除去しておくことが望ましい。

#### 【0058】

本発明では、重合性単量体組成物の液滴が分散した水系分散液を前記重合容器内に投入し、重合容器内で水系分散液を昇温して重合することにより、着色重合体粒子を生成させる。この重合工程では、以下の手順で、段階的に昇温を行う。

#### 【0059】

i) 目標重合温度より  $5^\circ\text{C}$  低い温度までは、水系分散液の温度を  $20\sim60^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で昇温させる。

#### 【0060】

ii) 目標重合温度より  $5^\circ\text{C}$  低い温度から目標重合温度までは、水系分散液の温度を  $5\sim30^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で昇温させる。

#### 【0061】

iii) 水系分散液の温度が目標重合温度に到達してからは、重合反応が開始している水系分散液の温度を目標重合温度の  $\pm 3^\circ\text{C}$  の範囲内の温度となるように制御しながら重合反応を継続する。

#### 【0062】

液滴の形成工程を含む重合開始前には、水系分散液の温度は、通常  $10\sim40^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $20\sim30^\circ\text{C}$  の範囲内に調整する。この温度が高すぎると、水系分散液中で部分的に重合反応が開始し、均質な着色重合体粒子を得ることが困難になったり、早期重合の開始により、重合反応を制御することが困難になる。この温度が低すぎると、流動性が低下して、微小な粒径を有する液滴の形成が困難になる。

#### 【0063】

本発明では、目標重合温度より  $5^\circ\text{C}$  低い温度までは、水系分散液の温度を  $20\sim60^\circ\text{C}$ /時間、好ましくは  $25\sim50^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で昇温させる。本発明の製造方法によれば、この段階での昇温速度を早くすることができる。前記特許文献4（特開平11-38675号公報）には、重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散液を加熱し、その温度が目標重合温度より  $10\sim40^\circ\text{C}$  低い温度に達した後、目標重合温度より  $5^\circ\text{C}$  低い温

度になるまで、平均 1～20℃/時間の昇温速度で昇温すると記載されているが、実施例では、10℃/時間の昇温速度で昇温したことが示されている。

#### 【0064】

このように、本発明の製造方法では、目標重合温度より 5℃低い温度までは、水系分散液の温度を 20～60℃/時間、好ましくは 25～50℃/時間という速い昇温速度で昇温させることができるため、重合時間を大幅に短縮することができる。

#### 【0065】

次に、本発明では、目標重合温度より 5℃低い温度から目標重合温度までは、水系分散液の温度を 5～30℃/時間、好ましくは 10～20℃/時間の昇温速度で昇温させる。特許文献 4（特開平 11-38675 号公報）には、水系分散液の温度が目標重合温度より 5℃低い温度を超えた後は、平均 3～10℃/時間の昇温速度で昇温すると記載されているが、実施例では、7℃/時間の昇温速度で昇温したことが示されている。本発明では、この段階での昇温速度を高めることが可能である。

#### 【0066】

最後に、本発明では、水系分散液の温度が目標重合温度に到達してからは、重合反応が開始している水系分散液の温度を目標重合温度の±3℃の範囲内の温度となるように制御しながら重合反応を継続する。水系分散液の温度が目標重合温度に到達する直前に重合反応が開始することが多い。

#### 【0067】

本発明において、目標重合温度とは、使用する重合開始剤の熱分解温度、使用する重合性単量体の重合反応性、重合中での重合反応の安定性などに応じて選択される最適重合温度を意味する。このような目標重合温度は、当業界において、一般に定められているものである。

#### 【0068】

水系分散液の昇温速度の制御や目標重合温度の維持を行うには、重合容器中の水系分散液の温度を測定し、この測定値に基づいて、ジャケット温度を制御する方法を採用することが好ましい。温度の制御方法としては、カスケード制御、P 制御、PI 制御、PID 制御、最適制御、ファジー制御などの制御アルゴリズムを使用したフィードバック制御法、フィードフォワード制御法を挙げることができる。

#### 【0069】

例えば、カスケード制御では、目標重合温度までは、ジャケット温度を目標重合温度より高く設定して、水系分散液を速い昇温速度で昇温させる。水系分散液の温度が目標重合温度に到達した後は、発生する反応熱を考慮して、ジャケット温度を頻繁に上下に変動させて、水系分散液の温度が一定に保持されるように制御する。

#### 【0070】

重合反応は、所望の重合転化率になった時点で終了させるが、通常は、重合転化率が実質的に 100% になった時点で終了させる。本発明の方法によれば、昇温速度を速めても、重合容器の内壁にスケールが付着し難いため、同じ重合容器を繰り返し使用して同様の温度制御を行っても、トナー特性にバラツキのない重合トナーを得ることができる。本発明によれば、前記工程 1 及び 2 により、効率良く、かつ安定して高品質の着色重合体粒子（重合トナー）を製造することができる。

#### 【0071】

本発明の製造方法において、特許文献 2（特開平 10-153878 号公報）及び特許文献 3（特開平 2003-287928 号公報）に開示されている方法を付加的に採用することができる。

#### 【0072】

例えば、特許文献 3 に開示されている方法に従って、工程 1 において、分散安定剤を含有する第一水系分散媒体（A1）中で、少なくとも重合性単量体と着色剤と重合開始剤とを含有する重合性単量体組成物の液滴を形成して、該液滴が分散した水系分散液を調製し、次いで、工程 2 において、水系分散液を重合容器内に投入するに際し、0.1～5 重量%



の分散安定剤を含有する第二水系分散媒体(A2)を重合性単量体100重量部当たり10～150重量部となる割合で予め投入した重合容器内に該水系分散液を投入する方法を採用することができる。

#### 【0073】

特許文献3に開示されている上記方法を採用すると、重合性単量体組成物の液滴の安定性を損なうことなく、工業的規模で安定した重合操作が可能であり、スケールの発生を顕著に抑制することができる。

#### 【0074】

図1は、重合容器の断面図である。重合容器1には、温度調節のためのジャケット2、攪拌翼を回転させるためのモータ3、攪拌翼4、重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散液の投入口9、反応液（スラリー）などを排出するための排出管10などが配置されている。ジャケットには、熱媒（冷媒を含む）を通して、重合容器内の温度調節を行う。熱媒としては、温水が好ましい。重合容器1内にシャワーノズル6を配置して、配管5からの第二水系分散媒体(A2)を重合缶1内に噴霧できるようにしている。

#### 【0075】

第二水系分散媒体(A2)は、シャワーノズル6から、重合容器1の内壁、攪拌翼4、またはこれら両方に噴霧しながら投入することが好ましい。図1では、噴霧液7は、重合容器1内の上部（気相部）に向けて噴霧され、上部の内壁を濡らしているが、噴霧する方向を内壁や攪拌翼の方向に変えてもよい。図1に示す噴霧方向によれば、重合容器の上部内壁に噴霧した第二水系分散媒体(A2)は、やがて内壁を伝わって、下部にまで到達する。このようにして、重合容器の内壁や攪拌翼などを第二水系分散媒体(A2)によって濡らしておくことにより、スケールの付着を効果的に抑制することができる。

#### 【0076】

本発明の製造方法では、重合容器1内に投入した第二水系分散媒体(A2)を重合容器1の下部に溜めておくことが好ましい。重合容器1の下部に溜めておいた第二水系分散媒体(A2)8は、重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散液を例えば投入口9から重合容器内に投入する際、落下による衝撃を緩和する。重合容器1内の下部に第二水系分散媒体(A2)が溜められていないと、水系分散液が重合容器の底部などに直接衝突するため、液滴の合一や破壊などの好ましくない現象が生じやすい。

#### 【0077】

第二水系分散媒体(A2)を重合容器の下部に溜めるには、その投入量を調整することが必要である。第二水系分散媒体(A2)の少量を噴霧しただけでは、水系分散液の投入時の衝撃を緩和し得るだけの量を重合容器の下部に溜めておくことは困難である。そこで、第二水系分散媒体(A2)を、重合性単量体100重量部に対して、10～150重量部の割合で使用することが好ましい。この割合は、好ましくは15～130重量部、より好ましくは20～100重量部である。

#### 【0078】

また、特許文献2に開示されている方法に従って、工程2において、重合反応中、水を噴霧して重合容器の上部壁面を湿潤状態に保持する方法を採用することができる。水の噴霧により、水系分散液（反応液）上部の気相部の内壁や付属機器にスケールが付着するのを防ぐことができる。水の噴霧は、図1に示すシャワーノズル6を用いて実施することができる。

#### 【0079】

前記重合工程2により着色重合体粒子を得た後、該着色重合体粒子をコア粒子とし、その表面にさらに重合体（シェル重合体）を被覆して、コア・シェル型着色重合体粒子（カプセルトナー）を得ることができる。シェル重合体を被せる方法としては、着色重合体粒子を得た反応液に、シェル形成用重合性単量体を添加し、引き続き重合反応を継続する方法がある。この他、一旦、着色重合体粒子を得た後、任意の重合体成分を添加して当該粒子に重合体成分を吸着または固着させる方法もある。着色重合体粒子をシェル重合体に比較して軟質なもの（例えば、ガラス転移温度の低いもの）にしたコア・シェル型重合体粒

子を形成することにより、低温定着性と高温保存性とのバランスが良好なカプセルトナーを得ることができる。

#### 【0080】

重合後またはシェル重合体を被覆させた後、着色重合体粒子は、洗浄、脱水、乾燥される。洗浄は、着色重合体粒子中の残留金属（金属イオン）量をできるだけ低減する洗浄方法を採用して行うことが望ましい。特にマグネシウムやカルシウムなどの金属（イオン）が着色重合体粒子中に残留していると、高湿条件下で吸湿してトナーの流動性が低下したり、画質に悪影響を及ぼすことがある。着色重合体粒子中に残留するマグネシウムやカルシウムなどの残留金属の含有量が少ない重合トナーは、高温高湿条件下でも、1分間に30枚以上の印刷速度で印刷できる高速機により高い印字濃度でカブリのない良好な画質の画像を与えることができる。残留金属量は、好ましくは500ppm以下、より好ましくは300ppm以下、特に好ましくは200ppm以下である。残留金属量を低減させるには、例えば、着色重合体粒子を洗浄・脱水するときに、連続式ベルトフィルターやサイホンピーラー型セントリヒュージなどの洗浄脱水機を用いることが好ましい。洗浄工程の後、湿潤状態の着色重合体粒子を乾燥する。乾燥後の着色重合体粒子は、必要に応じて分級することができるが、本発明の製造方法によれば、分級工程を配置することなく、粒径分布が極めてシャープな着色重合体粒子を得ることが可能である。

#### 【0081】

本発明の製造方法によって得られる着色重合体粒子（重合トナー）は、実質的に球形であり、体積平均粒径 $d_v$ は、通常 $1\sim 20\mu m$ 、好ましくは $2\sim 15\mu m$ 、より好ましくは $3\sim 10\mu m$ である。精細な画像を得るために、着色重合体粒子の体積平均粒径を $4\sim 8\mu m$ の範囲にすることもできる。

#### 【0082】

着色重合体粒子の体積平均粒径 $d_v$ と個数平均粒径 $d_p$ との比 $d_v/d_p$ で表わされる粒径分布は、通常 $1\sim 1.5$ 、好ましくは $1\sim 1.4$ 、より好ましくは $1\sim 1.3$ 、特に好ましくは $1\sim 1.2$ である。また、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積 $S_c$ を粒子の実質投影面積 $S_r$ で割った値 $S_c/S_r$ は、通常 $1\sim 1.3$ の範囲である。BET比表面積（A） $[m^2/g]$ 、個数平均粒径（ $d_p$ ） $[\mu m]$ 及び真比重（D）の積（ $A\times d_p\times D$ ）は、 $5\sim 10$ の範囲であるのが望ましい。

#### 【0083】

特に好ましい重合トナーは、 $120^\circ C$ での熔融粘度が通常 $100000Pa\cdot s$ 以下、好ましくは $100\sim 50000Pa\cdot s$ 、より好ましくは $1000\sim 30000Pa\cdot s$ である。粘度測定は、フローテスターを用いて測定することができる。このような熔融粘度を持つ重合トナーを用いると、高速印刷を行っても、高画質を実現することができる。

#### 【0084】

本発明の製造方法によって得られた着色重合体粒子（コア・シェル型着色重合体粒子を含む）は、外添処理を行うことができる。着色重合体粒子の表面に添加剤（以下、外添剤という）を付着または埋設させることによって、帯電性、流動性、保存安定性などを調整することができる。

#### 【0085】

外添剤としては、無機粒子、有機酸塩粒子、有機樹脂粒子などが挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機酸塩粒子としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、シェルがメタクリル酸エステル共重合体でコアがスチレン重合体で形成されたコア・シェル型粒子などが挙げられる。これらの中でも、無機粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。また、これらの粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。



## 【0086】

外添剤の量は、特に限定されないが、着色重合体粒子 100 重量部に対して、通常 0.1 ~ 6 重量部である。外添剤は、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。外添剤を組み合わせ用いる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子とを組み合わせる方法が好適である。外添剤を着色重合体粒子に付着させるには、通常、外添剤と着色重合体粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌する。

## 【実施例】

## 【0087】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。部及び％は、特に断りのない限り、重量基準である。本発明において、物性及び特性の測定法は、以下のとおりである。

## 【0088】

## (1) 缶壁の表面粗さ：

重合容器の缶壁（内壁）について、円周状に均一に 4 箇所、深さ方向に等間隔で 3 箇所、底部に均等に 4 箇所の合計 16 箇所の表面粗さを、（株）シロ産業社製、品番：SE-35A を用いて、JIS B 0601 に定義されている表面粗さ  $R_y$  を測定し、平均値を求めた。いずれの測定箇所も、重合容器に水系分散液を投入したとき、液面下になる箇所とした。

## 【0089】

## (2) 重合性単量体組成物の液滴粒径：

水系分散媒体中での重合性単量体組成物の液滴の体積平均粒径  $d_v$ 、並びに体積平均粒径  $d_v$  と個数平均粒径  $d_p$  との比  $d_v/d_p$  で表わされる粒径分布は、粒径分布測定装置（SALD2000A 型、島津製作所株式会社製）により測定した。粒径分布の測定は、屈折率 1.55 ~ 0.20i、超音波照射時間 5 分間の条件で行なった。

## 【0090】

## (3) 重合体粒子の粒径及び粒径分布：

重合体粒子の体積平均粒径  $d_v$ 、並びに体積平均粒径  $d_v$  と個数平均粒径  $d_p$  との比  $d_v/d_p$  で表わされる粒径分布は、マルチサイザー（ベックマン・コールター社製）により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径 100  $\mu\text{m}$ 、媒体イソトン、サンプル濃度 10%、測定粒子個数 100000 個の条件で行なった。

## 【0091】

## (4) 重合時間：

室温（20℃）から目標重合温度までの昇温時間と、目標重合温度に達成してからの重合時間との合計を重合時間とした。この中には、コアの重合時間とシェルの重合時間が含まれる。

## 【0092】

## (5) スケール量：

重合反応の終了後、ポンプを用いて重合容器からスラリーをスラリートンクに搬送した。搬送後に重合容器の底部に残った凝集物を回収し、その後、ウォータージェットで壁面等に付着したスケールを落とし、落下したスケールを集め、両方を乾燥させた後、その重量を秤量した。スケール重量を A とする。重合処方から計算される全固形分重量（100% 完全に反応が終了したとして）を B とする。式「凝集物量 =  $(A/B) \times 100$ 」によりスケール量（重量%）を算出した。

## 【0093】

## (6) 定着性（定着温度）：

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（24 枚機；印字速度 = 24 枚/分）の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での定着率を測定し、温度 - 定着率の関係を求め、定着率 80% の温度を定着温度と定義した。

## 【0094】

定着率は、プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域のこすり試験操作前後の画像濃度比率から計算した。すなわち、こすり試験前の画像濃度をID前、こすり試験後の画像濃度をID後とすると、定着率(%) = (ID後 / ID前) × 100である。ここで黒ベタ領域とは、その領域内部の(プリンター制御部を制御する仮想的な)ドットのすべてに現像剤を付着させるように制御した領域のことである。こすり試験操作とは、試験紙用の測定部分を堅牢度試験機に粘着テープで貼り付け、500gの荷重を載せ、コットン布を巻いたこすり端子で5往復こする一連の操作である。

#### 【0095】

##### (7) 保存性:

現像剤(トナー)約20gを精秤して密閉可能な容器に入れて、密封した後、該容器を55℃の温度に保持した恒温水槽の中に沈めた。8時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内の現像剤を42メッシュの篩上に移した。この際、現像剤の凝集構造を破壊しないように、容器内から現像剤を静かに取り出し、注意深く篩上に移す。この篩を粉体測定機を用いて振動幅1mmの条件で30秒間振動した後、篩上に残った現像剤の重量を測定し、凝集現像剤の重量とした。最初に容器に入れた現像剤の重量に対する凝集現像剤の重量%を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。

#### 【0096】

##### (8) 印字濃度:

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(24枚機)に用紙をセットして、このプリンターの現像装置に評価するトナーを入れ、温度35℃及び湿度80%のH/H環境下で一昼夜放置後、5%印字濃度で初期から連続印字を行い、1000枚目印字時に黒ベタ印字を行い、McBeth社製透過式画像濃度測定機を用いて、印字濃度を測定した。

#### 【0097】

##### (9) MI値の測定:

メルトインデクサーを150℃に加温し、測定するトナーを約5g秤量し、荷重10kgで測定した。1サンプル3回測定し、平均値をMI値とした。

#### 【0098】

##### [実施例1]

##### 1. 重合容器の缶壁表面粗さ:

重合容器の重合時液面下の缶壁表面をバフ#300で研磨し、さらに電解研磨することで、表面粗さRyを平均で0.3μmにした。

#### 【0099】

##### 2. コア用重合性単量体組成物の調製:

スチレン83部、n-ブチルアクリレート17部、ジビニルベンゼン0.6部、及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、Tg=94℃)0.25部からなるコア用重合性単量体(計算Tg=約55℃)、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25」)7部、帯電制御樹脂(藤倉化成工業社製、商品名「FCA207P」;4級アンモニウム塩基含有(メタ)アクリレート単量体2%を含むスチレン系樹脂)1部、及びトードデシルメルカプタン1.8部を、通常の攪拌装置で攪拌し、混合した後、メディア型分散機により、均一分散した。さらに、ジペンタエリスリトールヘキサミリスレート(25℃でのスチレンに対する溶解度=10g/100g以上、吸熱ピーク温度=65℃、分子量=1514)6部を添加、混合、溶解して、コア用重合性単量体組成物を得た。重合性単量体組成物の調製は、すべて室温で行なった。

#### 【0100】

##### 3. 第一水系分散媒体の調製:

イオン交換水215部に塩化マグネシウム10.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水35部に水酸化ナトリウム6.6部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金属水酸化物コロイド)を含有する水系分散媒体を調製した。さらに、四ホウ酸ナトリウム十水和物、1部をこの水系分散媒体に添加した。

この水系分散媒体の調製は、すべて室温で行なった。上記コロイドの粒径分布を S A L D 粒径分布測定器（島津製作所）で測定したところ、粒径は、D 5 0（個数粒径分布の 5 0 % 累積値）が  $0.36\ \mu\text{m}$  で、D 9 0（個数粒径分布の 9 0 % 累積値）が  $0.85\ \mu\text{m}$  であった。

#### 【0101】

#### 4. 液滴形成工程:

上記により得られた水酸化マグネシウムコロイドを含有する水系分散媒体に、室温で、上記重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌した。その後、重合開始剤として  $\alpha$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製、商品名「パーブチル O」）5 部を添加後、エバラマイルダー（荏原製作所社製）を用いて 15,000 rpm の回転数で 30 分間高剪断攪拌して、重合性単量体組成物の液滴を形成した。

#### 【0102】

#### 5. 第二水系分散媒体の調製:

イオン交換水 39.64 部に塩化マグネシウム 1.51 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 7.93 部に水酸化ナトリウム 0.92 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイドを含有する第二水系分散媒体 50 部を調製した。

#### 【0103】

#### 6. 第二水系分散媒体の噴霧:

重合容器上部に  $1\text{mm}\phi$  の吐出口を有するシャワーノズルを配置した。このシャワーノズルから、第二水系分散媒体 50 部を反応容器内上部から噴霧して、缶内壁及び攪拌翼を濡らし、そして重合容器の下部に溜めた。

#### 【0104】

#### 7. 昇温とコアの重合:

表面粗さ  $R_y$  が  $0.3\ \mu\text{m}$  である上記重合容器に攪拌翼を装着した。先の液滴を形成した重合性単量体組成物の水系分散液を、この重合容器内に投入した。水系分散液を加熱し、水系分散液の温度が室温から  $85^\circ\text{C}$  までは、水系分散液の温度を平均  $40^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で昇温させ、水系分散液の温度が  $85^\circ\text{C}$  から  $90^\circ\text{C}$  までは水系分散液温度を平均  $10^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で昇温させ、最後に水系分散液温度を目標重合温度  $90^\circ\text{C}$  に昇温した。

#### 【0105】

水系分散液温度は、重合容器に外周に配置したジャケット温度と水系分散液（重合反応溶液）の温度とを測定し、カスケード制御法を用いてジャケット温度を制御して前記熱履歴を実現させた。水系分散液温度が  $90^\circ\text{C}$  に達した後、水系分散液温度は、 $88\sim 91^\circ\text{C}$  の間で推移するとともに、 $90^\circ\text{C}$  で 8 時間攪拌下に重合した。重合転化率が 100% に達したとき、重合を停止した。

#### 【0106】

#### 8. シェル用重合性単量体の水分散液の調製:

室温で、メチルメタクリレート（計算  $T_g = 105^\circ\text{C}$ ）0.7 部と水 10 部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、得られた液滴を 1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に濃度 3% で加え、マイクロトラック粒径分布測定器で測定したところ、D 9 0 が  $1.6\ \mu\text{m}$  であった。

#### 【0107】

#### 9. シェルの重合:

コアの重合転化率がほぼ 100% に達したことを確認してから、サンプリングし、生成した着色重合体粒子の粒径を測定した。その結果、着色重合体粒子の体積平均粒径  $d_v$  は、 $6.4\ \mu\text{m}$  であり、体積平均粒径  $d_v$ /個数平均粒径  $d_p$  は、1.18 であった。

#### 【0108】

次に、前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び水溶性開始剤（和光純薬社製、商品名: V A 0 8 6）0.07 部を蒸留水 10 部に溶解し、これを重合容器内に入れ、3 時間

重合を継続した後、反応を停止し、コア・シェル型着色重合体粒子を含有する pH 9.5 の反応液（スラリー）を得た。

【0109】

10. 水噴霧：

コアの重合開始（水系分散液温度が 90℃に達した後）からシェルの重合転化率がほぼ 100%に達したときまで、1 L/分の割合で水を連続的に散布し、重合転化率が 100%に達したとき、散布を停止した。

【0110】

上記により得たコア・シェル型着色重合体粒子を含有する反応液を排出し、そして重合容器の底部に沈んでいる凝集物を取り出し、また、重合容器の缶壁及び攪拌器に付着しているスケールをウォータージェットで洗い流して、凝集物とスケールを集め、乾燥後、秤量した。1 回目の重合反応のみでのスケール量は、1.0%であった。

【0111】

同じ重合容器を用いて、同じ重合反応を 5 回連続で行った（5 バッチ連続重合という）。各バッチでは、スケールを除去しなかった。5 バッチ連続重合を通して堆積したスケール量は、2.6%であった。ただし、5 バッチ連続重合後のスケール量とは、5 バッチ目（5 回目）に測定したスケール重量と 1 バッチの重合処方から計算される全固形分重量とから算出した値である。

【0112】

11. 回収工程：

生成した着色重合体粒子を含有するスラリーを室温で攪拌しながら、硫酸により系の pH を 4 以下にして酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化し、水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて 45℃で一昼夜乾燥を行い、コア・シェル型構造を有する着色重合体粒子を得た。

【0113】

12. 重合トナー：

得られた着色重合体粒子の体積平均粒径  $d_v$  は  $6.4 \mu\text{m}$  であり、体積平均粒径  $d_v$  / 個数平均粒径  $d_p$  は 1.18 であった。シェル用重合性単量体量とコア粒径から算定したシェル厚は、 $0.03 \mu\text{m}$  であった。着色重合体粒子の球形度 ( $S_c / S_r$ ) は、1.20 であった。ゲル量は、56% であった。

【0114】

同じ重合容器を用いて、同じ重合反応を 5 回連続で行った（5 バッチ連続重合）後、5 バッチ目（5 回目）に得られた着色重合体粒子の体積平均粒径  $d_v$  は  $6.5 \mu\text{m}$  であり、体積平均粒径  $d_v$  / 個数平均粒径  $d_p$  は 1.19 であり、ゲル量は 55% であった。

【0115】

13. 非磁性一成分現像剤：

上記により得られたコア・シェル型着色重合体粒子 100 部に、室温で、疎水化処理したコロイダルシリカ（商品名：RX300 [日本アエロジル社製]）0.6 部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて攪拌して、非磁性一成分現像剤を調製した。このようにして得られた非磁性一成分現像剤を用いて画像評価を行なったところ、得られた重合トナーの印字濃度が高く、かつ、カブリやムラの無い、解像度の極めて良好な画像が得られた。

【0116】

1 回目に得られた重合トナーの特性と重合時間を表 1 に示す。また、それとは別に、同じ重合容器を用いて、同じ重合反応を 5 回連続で行った（5 バッチ連続重合）後、5 バッチ目（5 回目）得られた重合トナーの特性と重合時間についても表 1 に示す。

【0117】

[比較例 1]

缶壁の表面粗さ  $R_y$  が  $4 \mu\text{m}$  である重合容器を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合反応を行い、トナーを得た。結果を表 1 に示す。

【0118】

[比較例 2]

実施例 1 において、重合時の昇温速度を表 1 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

【0119】

【表 1】

	実施例	比較例	
	1	1	2
重合条件			
重合缶壁の表面粗さ $R_y$ ( $\mu\text{m}$ )	0.3	4	0.3
昇温速度(室温 $\sim$ 85 $^{\circ}\text{C}$ )( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )	40	40	65
昇温速度(85 $\sim$ 90 $^{\circ}\text{C}$ )( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )	15	15	25
連続重合回数	5	5	5
重合トナー			
1 回目			
体積平均粒径 $d_v$ ( $\mu\text{m}$ )	6.4	6.9	6.5
粒径分布 $d_v/d_p$	1.18	1.25	1.19
ゲル量 (%)	56	58	52
5 回目 (5 バッチ連続重合後)			
体積平均粒径 $d_v$ ( $\mu\text{m}$ )	6.5	7.1	6.8
粒径分布 $d_v/d_p$	1.19	1.32	1.24
ゲル量 (%)	55	59	51
重合時間 (昇温時間+反応時間)			
1 回目	11.0	12.0	9.5
5 回目 (5 バッチ連続重合後)	11.5	14.5	16.0
スケール量 (重量%)			
1 回目	1.0	3.7	4.8
5 回目 (5 バッチ連続重合後)	2.6	12.4	15.1
定着温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )			
1 回目	190	200	170
5 回目 (5 バッチ連続重合後)	180	190	160
保存性 (%)			
1 回目	0.5	0.2	1.2
5 回目 (5 バッチ連続重合後)	0.6	2.1	4.6
印字濃度			
1 回目	1.42	1.41	1.44
5 回目 (5 バッチ連続重合後)	1.44	1.56	1.65
MI 値 (150 $^{\circ}\text{C}\times$ 10kg)			
1 回目	4.2	3.5	16
5 回目 (5 バッチ連続重合後)	5.6	10.2	36

【0120】

表1の結果から明らかなように、本発明の製造方法（実施例1）によれば、5バッチ連続重合後でも、重合時間が短く、スケールの発生量が少なく、定着性、保存性、印字濃度、MI値が安定した高品質の重合トナーを得ることができる。

【0121】

これに対して、内壁の表面粗さR<sub>y</sub>が大きな重合容器を用いると（比較例1）、5バッチ連続重合後には、重合時間が長くなり、スケールの発生量が多くなり、さらには、定着性、保存性、印字濃度、MI値などのバラツキが大きくなり、重合トナーの品質が低下する。

【0122】

また、昇温速度を速くしすぎると（比較例2）、5バッチ連続重合後に、スケールの発生量が多くなり、重合時間が著しく長くなり、さらには、定着性、保存性、印字濃度、MI値などのバラツキが大きくなり、重合トナーの品質が低下する。

【産業上の利用可能性】

【0123】

本発明の製造方法により得られた重合トナーは、電子写真方式や静電記録方式の複写機、レーザービームプリンタ、ファクシミリなどの画像形成装置において、感光体上に形成された静電潜像を可視像化するための現像剤として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0124】

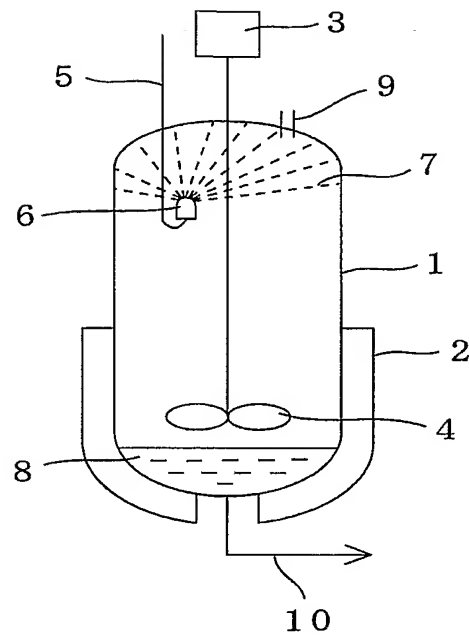
【図1】本発明の製造方法に用いる重合装置の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

【0125】

- 1：重合容器、
- 2：ジャケット2、
- 3：モータ、
- 4：攪拌翼、
- 5：配管、
- 6：シャワーノズル、
- 7：噴霧液、
- 8：低部に溜まった第二水系分散媒体、
- 9：水系分散液の投入口、
- 10：排出管。

【書類名】 図面  
【図 1】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 重合時間の短縮とスケール付着量の減少とを合わせて実現でき、しかも製造ロット毎のトナー特性のバラツキが小さな重合トナーの製造方法を提供すること。

【解決手段】 重合容器として、内壁の表面粗さ  $R_y$  が  $3\mu\text{m}$  以下の耐食性金属容器を使用し、重合容器内で水系分散液を昇温して重合するに当たり、目標重合温度より  $5^\circ\text{C}$  低い温度までは、 $20\sim60^\circ\text{C}/\text{時間}$  の昇温速度で昇温させ、目標重合温度より  $5^\circ\text{C}$  低い温度から目標重合温度までは、 $5\sim30^\circ\text{C}/\text{時間}$  の昇温速度で昇温させ、目標重合温度に到達してからは、目標重合温度の  $\pm 3^\circ\text{C}$  の範囲内の温度となるように制御しながら重合反応を継続する重合トナーの製造方法。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 1 0 8 1 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 2 9 1 1 7 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号
氏 名	日本ゼオン株式会社